

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

JP-A-10-67516 WPIDS Abstract

L6 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
AN 1998-225061 [20] WPIDS

DNC C1998-070670

TI Manufacturing aqueous dispersion containing anatase used as coating liquid to form titania membranes - involves treating aqueous dispersion containing dispersed titanium oxide or hydroxide with peroxide and heating.

DC E32 J01 L01 M13

PA (SAGA-N) SAGAKEN

CYC 1

PI JP 10067516 A 19980310 (199820)* 6p <--
JP 2875993 B2 19990331 (199918) 6p

ADT JP 10067516 A JP 1997-124865 19970428; JP 2875993 B2 JP 1997-124865 19970428

FDT JP 2875993 B2 Previous Publ. JP 10067516

PRAI JP 1996-135762 19960507

AN 1998-225061 [20] WPIDS

AB JP 10067516 A UPAB: 19980520

(1) Aqueous dispersions (A) in which anatase micro particles whose surfaces have been modified with peroxo-groups are dispersed. (2) Aqueous dispersion in which titanium hydroxide (B) or titanium oxide (C) particles have been dispersed, is added with peroxide to transform the aqueous dispersion into the aqueous soln. containing peroxo titanium, which is heated at 85-200 deg.C for 40-2 hours. (B) or (C) is produced by precipitation formation reaction from the liquid containing titanium.

USE - Used as the coating liquid, which produces membrane consists of titanium oxide by heating.

ADVANTAGE - This product is stable for longer term than those of conventional products, besides able to form firm layer on the surfaces of coating objects.



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-067516

(43)Date of publication of application : 10.03.1998

(51)Int.Cl.

C01G 23/053

B01J 2/00

B01J 13/00

B01J 35/02

C03C 17/25

C23C 30/00

(21)Application number : 09-124865

(71)Applicant : SAGA PREF GOV

(22)Date of filing : 28.04.1997

(72)Inventor : ICHINOSE HIROMICHI

(30)Priority

Priority number : 08135762 Priority date : 07.05.1996 Priority country : JP

(54) ANATASE DISPERSION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject dispersion excellent in long-term stability, capable of forming a dense film improved in catalytic activity and adhesivity at a low temperature by application to a substrate, by dispersing anatase fine particles having the surface modified with a specific group into water.

SOLUTION: This dispersion is obtained by dispersing anatase fine particles having the surface modified with a peroxo group into water. The dispersion is obtained, for example, by reacting an aqueous solution of TiCl_4 with ammonia water to give a titanium-containing liquid, forming titanium hydroxide or titanium oxide by precipitation from the liquid, dispersing the titanium hydroxide or titanium oxide into water to give a liquid, adding a peroxide (e. g. aqueous solution of H_2O_2) to the liquid to give a solution of peroxotitanic acid and heat-treating the liquid at 85-200°C, preferably 95-100°C for 40-2 hours, preferably 8-4 hours. Consequently, a weakly translucent or opaque liquid containing crystallized anatase fine particles having several nm to 50nm size and the surface modified with the peroxo group is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

30.01.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2875993

[Date of registration]

14.01.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-67516

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月10日

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	庁内整理番号	F I	技術分野
C 01 G 23/053			C 01 G 23/053	技術分野
B 01 J 2/00			B 01 J 2/00	
13/00			13/00	
35/02			35/02	
C 03 C 17/25			C 03 C 17/25	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁) 最決頁に続く

(21) 出願番号	特開平9-124655	(71) 出願人	590003722
(22) 出願日	平成9年(1997) 4月28日	佐賀県	
(31) 優先権主張番号	特開平8-135762	佐賀県佐賀市城内1丁目1-59	
(32) 優先日	平8(1996) 5月7日	一ノ瀬 弘道	
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	佐賀県杵臼郡有明町大字田原上1516	
		弁護士 米澤 明 (外7名)	

(54) 【発明の名称】 アナターゼ分散液およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 常温で長期安定性があり、中性で適用範囲が広く、乾燥焼成で有害物質を発生しない、酸や有機物を含まないアナターゼ分散液。

【解決手段】 酸化チタン、水酸化チタン等を過酸化水素で処理して得られた溶液を加熱処理することによって、表面をペルオキシ基で修飾したアナターゼ微粒子を水中に分散したアナターゼ分散液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アナターゼ分散液において、表面をペルオキシ基で修飾したアナターゼ微粒子が、水中に分散していることを特徴とするアナターゼ分散液。

【請求項2】 アナターゼ分散液の製造方法において、チタン含有液体から沈殿形成によって形成した水酸化チタン、もしくは水酸化チタンを水中に分散した後に、過酸化水素を添加してペルオキシチタン溶液とした後に、ペルオキシチタン溶液を、85℃～200℃において、40時間～2時間の加熱処理を行うことを特徴とするアナターゼ分散液の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】 本発明は、基体上に酸化チタンを含む保護被膜、光触媒被膜等の形成に使用することが可能な安定なアナターゼ分散液に関するものである。

【0002】 【従来の技術】 チタン含有物質をガラス、白磁器、金属、建材、プラスチック等の各種材料へ塗布、乾燥あるいは低温で焼き付けることにより、酸化チタンからなる保護被膜、光触媒、誘電体膜、半導体膜、紫外線カット被膜、着色コーティングなどを形成することが行われている。

【0003】 酸化チタンの被膜の形成方法としては、酸化チタンの微粒子を含有した分散液等を塗布、乾燥、焼成する等の方法によって形成する方法が知られている。例えば、基体上にチタンアルコキシドから、ゾルゲル法で作製した分散液を塗布乾燥する方法、チタンアルコキシドを直接に塗布、乾燥した後に、焼成する方法が知られている。これらの方法では、酸や有機物質を含むので、塗布膜を焼成する際には高温に加熱してこれらの有機物質を除去することが必要であった。また、得られた被膜は、不均質あるいは多孔質膜となりやすいという問題もあった。

【0004】 また、チタン含有化合物の水溶液から作製した分散液も、分散剤として塩酸などの酸や有機分散剤を用いなければならず、その場合でも、常温で放置すると数時間から数日で微粒子のゲル化や凝集が起こり、その安定性が極めて悪かった。

【0005】 また、酸を含んでいるので、塗布できる材料が制限され、焼成の段階で有害なハロゲン化合物を生成した。さらに、密着性良く緻密な膜を得るためには、焼成温度は数百度以上を必要とし、プラスチック、金属、低融点ガラス、建材などの材料への利用には制約があった。

【0006】 そこで、こうした問題を解決するため、安定で焼成の容易な被膜形成用塗布剤として、マトリックス成分としてペルオキシポリチタン酸を水等に溶解した状態あるいは分散した状態で含んだ塗布剤が特開

(2)

平7-286114号公報において提案されている。しかしながら、この発明において開示されている塗布液から得られるチタン化合物は、アナターゼ型の酸化チタンではなく、光触媒活性等を有しているものを得ることができなかった。

【0007】 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、液体中での分散安定性が高く、塗布後の乾燥、焼成工程が容易で、緻密な、触媒活性に優れた膜を形成することが可能な、アナターゼ分散液を提供することを課題とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アナターゼ分散液において、表面をペルオキシ基を修飾したアナターゼ微粒子が、水中に分散しているアナターゼ分散液である。また、アナターゼ分散液の製造方法において、チタン含有液体から沈殿形成によって形成した水酸化チタン、もしくは水酸化チタンを水中に分散した後に、過酸化水素を添加してペルオキシチタン溶液とした後に、ペルオキシチタン溶液を、85℃～200℃において、40時間～2時間の加熱処理を行うアナターゼ分散液の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明のアナターゼ分散液は、アナターゼ超微粒子を含み、アナターゼ超微粒子表面には、ペルオキシ基で修飾されているので、水中に分散したアナターゼ超微粒子は、その表面のペルオキシ基の分極によって粒子間の電気的斥力が働くために、凝集することなく長期にわたり安定に存在するものとみられる。

【0010】 本発明のアナターゼ分散液は、粒径50nm以下の微細なアナターゼ微粒子からなるものであり、アナターゼ微粒子の粒径が50nmよりも大きくなると、微粒子に作用する重力による効果が大きくなり、沈降しやすくなる。このアナターゼ分散液は、常温において非常に安定で、溶媒である水以外には特別な助剤を必要とせず、有機物やハロゲンなどを含まない。また、アナターゼ分散液は、ほぼ中性であり、酸によって腐食を受けやすい金属や建材等の材料にも利用できる。さらに、基体上に塗布して酸化チタン膜を形成する場合に、基体に対する密着性が良く、低温で緻密化し易い特徴がある。したがって、塗布乾燥あるいは加熱処理のみにより、従来より低い温度でアナターゼ膜を形成でき、乾燥のみでも十分実用に耐えるものを得ることができ

【0011】 本発明のアナターゼ分散液の製造方法について説明する。アナターゼ分散液は、水酸化チタンゲル

あるいは、水中に微粉砕した水酸化チタン、酸化チタン等の超微粒子を分散した液をチタン含有物質の原料とする。水酸化チタンゲルは、酸化チタン、硫酸チタン等の無機チタン化合物の水溶液をアンモニア、水酸化ナトリウ

88

(3)

リウム等と反応させる等の方法によって製造したものを使用することができる。

【0012】次いで、水酸化チタンゲル、酸化チタン等の分散液を、沈殿形成に用いた物質が検出されなくなるまで十分に水洗した後に、過酸化水素水を加えて攪拌すると、黄色のペルオキシチタン酸塩が得られ、添加した過酸化水素水のうち未反応のものは、放置によって分解を起こす。得られた黄色のペルオキシチタン酸溶液を、85℃～200℃において、40時間～2時間の加熱処理を行うと、ペルオキシ基を有するアナターゼの結晶核を発生させることができる。また、加熱温度は、95℃～100℃、加熱時間が8時間～4時間とすることが好ましい。

【0013】また、加熱温度が85℃よりも低い場合や、加熱時間が2時間よりも短い場合には、アナターゼ結晶を有する分散液を得ることはできない。また、加熱温度が200℃よりも高い場合には、反応速度が大きくなり、ペルオキシチタン酸溶液からペルオキシ基で修飾したアナターゼ分散液の形成速度を調整することが困難となる。また、高圧下での処理用の設備を要するので好ましくない。また、加熱時間が40時間以上となると、ペルオキシ基が分解しアナターゼ微粒子が凝集を起こすので好ましくない。以上のような処理によって、数nm～50nmの結晶化したアナターゼの微粒子を含む濁黄色の半透明あるいは不透明液体が得られ、アナターゼ表面は、ペルオキシ基が修飾されている。

【0014】本発明のアナターゼ分散液は、チタン以外に酸と水素しか含まないので、乾燥や焼成によって酸化チタンに変性する場合に水と酸染しか発生しないため、従来のアナターゼ分散液の製造方法では、注入を避けることができなかつた炭素成分やハロゲン成分の除去が必要でなく、従来より低温でも比較的高い結晶性のアナターゼ膜を作製することができる。また、pHは中性なので、使用時の人体への影響や基体の腐食などが極めて高く長期の保存に耐える。

【0015】アナターゼ分散液を基体に塗布する場合に、基体との濡れ性を向上させるために、界面活性剤等を加えてもよい。また、不溶性の固体粒子やチタン以外の金属を含む溶液を混合して、種々の用途に適した塗布液として利用することもできる。本発明のアナターゼ分散液を用いたアナターゼ膜を作製する場合、セラミックス、陶磁器、金属、プラスチック、繊維、建材等、用途に応じたあらゆる基体に塗布可能であり、多孔体の内部や粉体の表面処理の目的で使用することも可能である。

表1

熱処理温度(℃)	生成相
乾燥のみ	アナターゼ
100	アナターゼ

密度(%)	密度強度(kg/cm ²)
69	>100
70	>100

* 【0020】

(3)

* 【0016】

【実施例】以下に、実施例を示し、本発明をさらに説明する。

実施例1

四塩化チタンの60重量%水溶液10mlを蒸留水で1000mlとした溶液に、2.5重量%アンモニア水を10ml滴下して水酸化チタンを沈殿させた。沈殿物を濾別し、蒸留水で洗浄後、蒸留水を加えて180mlとした水酸化チタン懸濁液に30重量%過酸化水素水を20ml加えて攪拌した。7℃において24時間放置して余剰の過酸化水素水を分解させて、黄色粘性液体200mlを得た。次いで、得られた液体を100℃で6時間加熱し、荷重を半透明の分散液を得た。この液体は常温常圧の下で6カ月放置しても沈殿等の生成等の変化は生じなかった。pHは約7で中性であった。

【0017】得られた分散液を水で100倍に希釈し、試料保持用シートメッシュ上に滴下し乾燥の後に透過型電子顕微鏡(日本電子製 JEM-2010)によって、加速電圧200kVの条件で観察した。図1に得られた電子顕微鏡写真を示す。図1(A)はアナターゼ超微粒子の外観を示す写真であり、図1(B)はアナターゼ結晶の結晶格子像を説明する写真であり、(101)面の格子を示していることを示している。

【0018】また、アナターゼ分散液を、室温で乾燥し得た粉末を炭化カルウム粉末と混合して錠剤を形成した炭化カルウム錠剤法によって、フーリエ変換赤外線吸収スペクトル測定装置(日本分光製 FT/IR-5300)で透過法によって測定し、その結果を図2に示す。矢印で示すようにペルオキシ基の吸収ピークが確認できた。また、アナターゼ分散液を、室温で乾燥し、得られた粉末をX線回折装置(理学電機製 RAD-B)によって、銅ターゲットを用い、加速電圧30kV、電流15mAの測定条件で測定した。その結果を図3に示す。アナターゼのピークが観察され、(101)面のピークの半価幅から結晶の厚みは10nmである。以上の結果から、本発明の分散液は、アナターゼ結晶の微粒子を分散したものであり、さらにアナターゼ結晶の表面には、ペルオキシ基が存在していることが確認された。

* 【0019】実施例2

実施例1で得た液体を石英基板上に塗布し、各種温度で熱処理した。得られたアナターゼ膜の厚みは約0.5μmであった。膜の屈折率から膜の密度を、膜の引っ張り試験から密着性を評価した。それらの膜の物性を表1に示す。

(4)

6

5	アナターゼ
200	アナターゼ
300	アナターゼ
400	アナターゼ
500	アナターゼ
600	アナターゼ

表1において、「>」は、引っ張り試験を接着させるための樹脂が破壊したこと、密着強度がその破壊強度以上であることを示す。以上の結果から、緻密なアナターゼ膜が密着性良くできることがわかった。

【0021】実施例3

実施例1で作製した液体をスライドガラスに塗布、25℃で乾燥し、0.5μmの厚みの薄膜を作製した。この薄膜上に0.04Mの硝酸銀水溶液を1滴塗り広げ、6Wのブラックライトを3cmの距離から照射した。硝酸銀溶液を塗布した部分が5分程度で黒褐色へ変色したため、アナターゼの光触媒作用で銀イオンが還元され、金属の銀が析出したことが確認された。また、同じ膜上に赤いインキ(パイロット社製シンブルスベアインキ)を水で200倍に希釈したものを塗布し、同時に紫外線を照射すると、光触媒作用で赤いインキが分解され、20分後が消失した。

【0022】比較例1

実施例1と同様に過酸化水素水で処理して製造したチタンを含む黄色液体を、80℃で1時間加熱し、得られた液体をスライドガラスに塗布し、25℃で乾燥し、0.5μmの厚みの薄膜を作製し、実施例3と同様に硝酸銀

(4)

6

5	アナターゼ
200	アナターゼ
300	アナターゼ
400	アナターゼ
500	アナターゼ
600	アナターゼ

水溶液および赤いインキを用いて光触媒特性を測定した。硝酸銀は60分経過後も色の変化はなく、赤いインキは120分経過後も色の退色はほとんどなかった。また、液体を室温で乾燥して得られた粉末を実施例1と同様の条件で測定し、その結果を図4に示す。非晶質を示す超伝のみで、アナターゼは形成されていなかった。

【0023】

【発明の効果】本発明のアナターゼ分散液は長期安定であり、従来よりも高密度の密着性に優れたアナターゼ膜を低温で作製可能であり、焼成によって有害な副生成物が出ず、中性なので取り扱い扱いやすく、種々の基体上に塗布することができる。

【図面の簡単な説明】

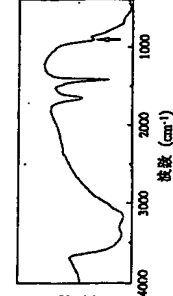
【図1】本発明の実施例のアナターゼの電子顕微鏡写真を説明する図である。

【図2】本発明の実施例の分散液の赤外線吸収スペクトルを説明する図である。

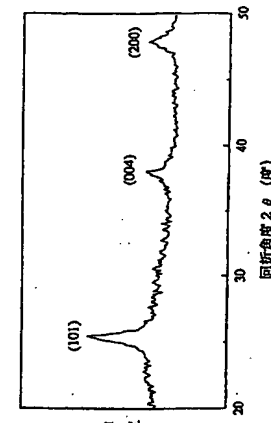
【図3】本発明の実施例のアナターゼのX線回折試験結果を説明する図である。

【図4】比較例の分散液のX線回折試験結果を説明する図である。

【図2】



【図3】



(5)

(6)

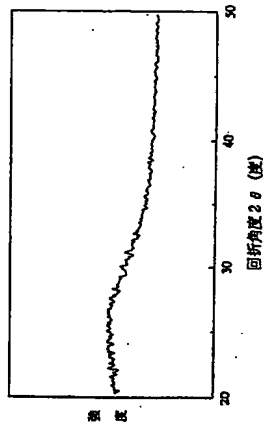
【図1】

図面代用写真

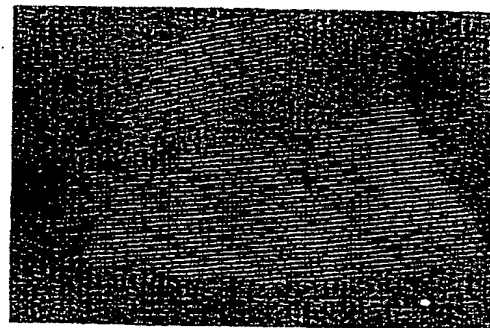


(A)

【図4】



20nm



(B)

5nm

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

C 23 C 30/00

識別記号

片内整理番号

F 1

C 23 C 30/00

技術表示箇所

C